

УДК 621.794.4:546.47:546.766+541.161

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПРОЦЕСС РАСТВОРЕНИЯ ЦИНКА В ДИХРОМОВОЙ КИСЛОТЕ С ДОБАВКАМИ HF

© 2006 г. А. М. Щербаков

Житомирский педагогический университет

10008, Украина, г. Житомир, ул. Б. Бердичевская, 40

тел. 8-10-38-0412-37-4042

Поступила в редакцию 17.12.2003 г.

При исследовании скорости растворения цинка в 2.5 М растворе CrO_3 с активирующими добавками фтороводородной кислоты установлены два диапазона концентрации HF с различным характером растворения. В диапазоне концентраций HF от 0.05 до 0.3 моль/л цинк растворяется медленно, а при концентрациях HF от 0.4 до 1 моль/л активно. Влияние HF на процесс растворения объясняется участием анионов F^- в образовании фторидных комплексов Cr(III) при восстановлении анионов дихромовой кислоты и катионов ZnF^+ при ионизации цинка. Расчет ионных равновесий после длительного пребывания цинка в растворах CrO_3 с различным содержанием HF показал, что комплексообразование противодействует росту на цинке пассивных оксидных и солевых пленок на основе ZnF_2 или основного хромата Cr(III) .

ВВЕДЕНИЕ

В растворах CrO_3 без активирующих добавок неорганических кислот цинк пассивен, и его электродный потенциал со временем повышается [1]. Пассивирующая пленка по спектральным рентгеноэлектронным данным состоит из оксидов цинка и Cr(III) [2]. Методом меченых атомов показано, что пассивация поверхности металлов в растворах, содержащих хроматы, обусловлена адсорбцией анионов Cr(VI) [3]. По мнению авторов [4], квантовомеханические расчеты показали связь защитной способности анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, как ингибиторов коррозии, с их адсорбцией на поверхности металла. Дихромат-анионы, имеющие структуру сдвоенного тетраэдра, адсорбируются на поверхности металла атомами кислорода и являются акцепторами электронов. В результате адсорбции образуется полярная ковалентная связь анионов Cr(VI) с поверхностными катионами металла. Более подробные представления об адсорбции анионов Cr(VI) на поверхности металлов, включая цинк, содержатся в обзорной работе [5].

Пассивацию поверхности металлов вызывают не только анионы Cr(VI) , но и адсорбированные молекулы воды. В растворах с концентрацией CrO_3 до 1–2 моль/л, согласно [5], преобладает адсорбция воды, а анионы Cr(VI) адсорбируются на поверхности образующегося оксида металла. В более концентрированных растворах CrO_3 происходит конкурирующая адсорбция анионов Cr(VI) и молекул воды на поверхности металла. В образующемся поверхностном оксидном слое анионы Cr(VI) спо-

собны восстанавливаться до Cr(III) . Особо подчеркивается диссоциативный характер адсорбции молекул H_2O [5] и образование поверхностного комплекса с переносом заряда. Далее комплекс преобразуется в поверхностный гидроксокомплекс $(\text{ZnOH})_{\text{адс}}$, из которого на поверхности металла формируется оксид цинка.

В работах [6, 7] показано активирующее влияние добавок H_2SO_4 на растворение цинка в дихромовой кислоте. Таково же действие добавок HCl [5]. Влияние добавок HF на растворение цинка в электролитах на основе CrO_3 до сих пор не исследовано, хотя проведение такой работы позволило бы обобщить представления об активирующем (катализирующем) влиянии добавок неорганических кислот. Практический интерес к поведению цинка в растворах хромового ангидрида вызван возможностью использовать его как материал анода в химических источниках тока [8, 9].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изучении особенностей поведения цинка весовым методом были определены скорости растворения в 2.5 моль/л CrO_3 с добавками HF в концентрации от 0.05 до 1 моль/л. Первоначально они были рассчитаны в $\text{г}/(\text{см}^2 \text{ мин})$, а затем пересчитаны в $\text{моль}/(\text{см}^2 \text{ мин})$. Кроме того, проведены двухлетние коррозионные испытания и с помощью коррозиометра P5035 прослежены изменения поляризационного сопротивления. Использовали цинк марки ЦО. Анодные и катодные потенциостатические кривые сняты на потенциостате

П5827. Электродом служил цинк той же марки, втянутый после расплавления в стеклянную трубку с внутренним диаметром 2.3 мм. Электродные потенциалы измерены относительно насыщенного каломельного электрода сравнения и пересчитаны в нормальную водородную шкалу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из рис. 1, скорость растворения цинка в растворах фтороводородной кислоты незначительна, что объясняется низкой константой ионизации HF (при pH ~ 3) и высоким перенапряжением водорода на цинке (кривая 1). В соответствии с представленной зависимостью скорости растворения цинка в растворе 2.5 моль/л CrO_3 с различными концентрациями добавок HF можно выделить два участка (кривая 2). В пределах концентраций HF от 0.05 до 0.3 моль/л растворение цинка протекает медленно, а при концентрациях HF более 0.4 моль/л растворение ускоряется. Ускоряющее воздействие добавок HF на растворение цинка нельзя объяснить увеличением кислотности хромовокислого электролита, поскольку pH растворов CrO_3 независимо от концентрации HF составлял - 0.11. [10]. Водородной деполаризацией в этих растворах, по всей видимости, можно пренебречь, так как потенциал восстановления дихромовой кислоты до Cr(III) значительно более положителен, чем потенциал выделения водорода на цинке.

В интервале концентраций HF, соответствующих активному растворению цинка, были построены зависимости скорости коррозии (v) от активности фторид-ионов. Активность $F^-(pF)$ определяли графически из нашей работы [11], в которой представлены зависимости pF от содержания добавок HF в электролитах с различными концентрациями CrO_3 . Исходя из линейной зависимости $\lg v - pF$, рассчитан видимый порядок реакции по ионам F^- при температуре от 20 до 70°C, равный 2.5. Энергия активации растворения, вычисленная по зависимости $\lg v$ от $1/T$, составляет 22 кДж/моль. Это говорит о сложном механизме растворения, происходящем при непосредственном участии F^- . Поляризационное сопротивление анодного процесса (рис. 2) непрерывно снижается с увеличением концентрации HF от 0.05 до 0.3 моль/л, но особенно резко при более высоких концентрациях HF, соответствующих активному растворению цинка (рис. 1, кривая 2). При более высоких концентрациях HF поляризационное сопротивление определить при помощи прибора Р5035 практически невозможно, так как электродный потенциал цинка в этих электролитах колеблется (табл. 1), особенно при высоких концентрациях HF, что свидетельствует о чередовании пассивации и активации поверхности цинка.

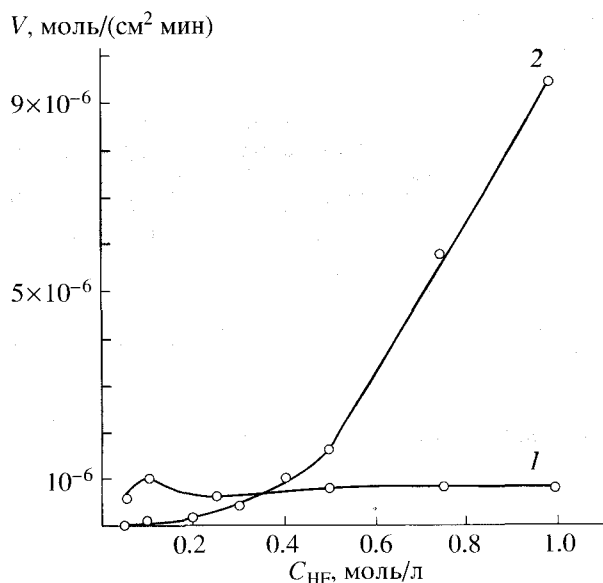


Рис. 1. Зависимость скорости растворения цинка от концентрации HF в растворах: 1 – фтористоводородной кислоты; 2 – 2.5 М CrO_3 с добавками HF.

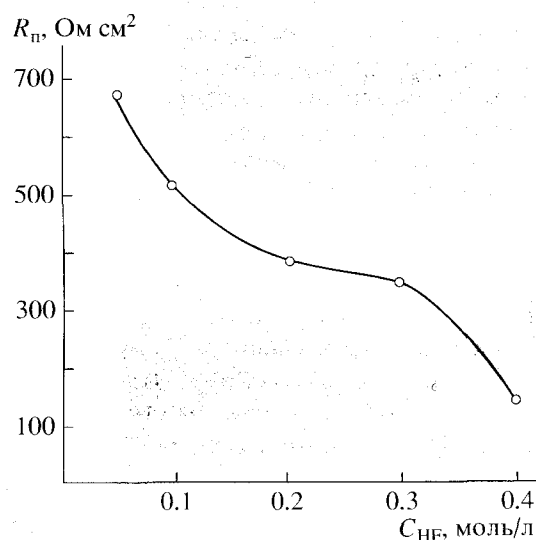


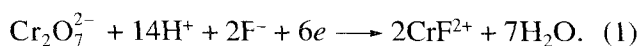
Рис. 2. Поляризационное сопротивление на цинковом электроде в 2.5 М растворах CrO_3 с добавками HF.

Потенциостатические кривые на рис. 3 показывают возрастание максимумов катодного и предельного анодного тока при повышении добавки HF. Колебания потенциалов во времени (табл. 1), охватывают анодную и катодную ветви потенциостатических кривых. Результаты потенциостатических исследований позволяют объяснить самопроизвольное растворение цинка в растворах CrO_3 с добавками HF, хотя оно протекает не при потенциалах неполного катодного восстановления аниона Cr(VI) или анодного растворения цинка.

Таблица 1. Электродный потенциал цинка в процессе растворения в 2.5 М растворах CrO_3 с добавками HF

№ п/п	C_{HF} , моль/л	Исходный E (В) после погружения	Изменение E (В) в течение 700 ч. растворения цинка
1	0.05	-0.1	-0.043...-0.178
2	0.1	-0.076	-0.059...-0.138
3	0.3	-0.122	-0.022...-0.155
4	0.5	-0.06	-0.051...-0.194
5	1.0	-0.155	-0.035...-0.497

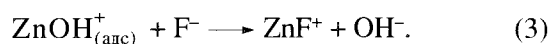
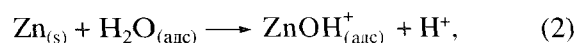
Катодный процесс можно представить как часть общего окислительно-восстановительного взаимодействия



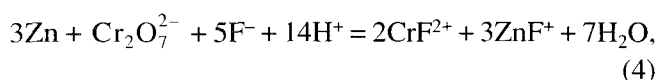
Комплекс CrF^{2+} , переходя в раствор, может участвовать в образовании комплексов с еще большим числом фторидных лигандов.

Активацию восстановления анионов Cr(VI) добавками HF можно объяснить тем, что при адсорбции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и молекул воды сначала устанавливается некоторое промежуточное состояние адсорбированных соединений, в котором анионы Cr(VI) восстанавливаются до Cr(III) , а катионы Zn^{2+} образуют полярные связи с атомами кислорода молекул воды и анионами Cr(VI) . В этом промежуточном состоянии в поверхностном слое цинка становится возможным участие анионов F^- . В работе [12] показано, что на границе раздела ZnO/электролит между комплексом $(\text{ZnOH}^+)_{\text{адс}}$ и галид-анионами электролита возможны реакции замещения с образованием комплексов ZnX^+ . Эта возможность зависит от констант устойчивости комплексов. По данным [13], для комплекса ZnOH^+ $\lg K$ составляет 6.31, а для комплекса ZnF^+ $\lg K$ равен 1.26. Поэтому адсорбционная активность F^- в реакции замещения проявляется слабо и только при концентрации NaF не менее 0.1 моль/л [12]. В соответ-

ствии с представлениями, развитыми в работах [5, 13, 14], участие F^- можно показать следующей последовательностью реакций:



Дополнительные сведения о растворении цинка при участии добавок HF получены при длительном выдерживании цинка в растворах CrO_3 (табл. 2). Значения активности F^- (pF) взяты из работ [10, 11]. Коррозионные испытания подтверждают резкое различие процессов растворения при малых концентрациях HF (0.05–0.3 моль/л) и более высоких (0.5 и 1 моль/л), соответствующих активному растворению цинка. Если представить процесс растворения цинка в виде:



то концентрация цинка в растворе после длительных коррозионных испытаний при исходных концентрациях HF 0.5 и 1 моль/л оказывается несколько выше рассчитанной по уравнению (4) с учетом общей кислотности электролитов на основе CrO_3 и HF . Неполное восстановление анионов Cr(VI) (1) при $\text{pH} > 1.5$ –2 существенно замедленно. Поэтому избыток растворенного цинка можно объяснить участием фтороводородной кислоты. По расчету, в процессе растворения участвует приблизительно 8–10% исходного HF . Визуальные наблюдения показали интенсивную межкристаллитную коррозию поверхности цинка, в то время как при низких исходных концентрациях HF поверхность цинка остается ровной, с серо-зеленым оттенком. Это подтверждается также измерениями электродного потенциала цинка. В табл. 2 представлены его значения в пересчете на водородную шкалу. При концентрациях HF 0.05–0.3 моль/л электродные потенциалы значительно положительнее равновесных потенциалов оксидно-цинкового электрода [15] и, следовательно, поверхность цинка покрыта пассивной оксидно-хроматной пленкой, как показано в работе [1]. Совершенно по-другому сле-

Таблица 2. Результаты изучения длительного пребывания цинка в растворах CrO_3 с добавками HF (c , моль/л)

№ п/п	Состав исходного раствора			Состав раствора после растворения Zn				Электродный потенциал, E , В (н.в.э)	$EO_{\text{ZnO/Zn}}$, В
	$C\text{CrO}_3$	C_{HF}	pF	$C\text{Zn}^{2+}$ (практ.)	$C\text{Zn}^{2+}$	$C\text{Cr}^{3+}$	pH		
1	2.544	0.05	4.6	0.197	0.556	0.131	-0.17	+0.065	-0.41
2	2.53	0.1	4.3	0.293	0.564	0.195	-0.1	+0.185	-0.414
3	2.578	0.3	3.82	0.305	0.617	0.203	-0.08	+0.162	-0.415
4	2.509	0.5	3.6	0.671	0.645	0.43	+1.78	-0.589	-0.525
5	2.552	1	3.3	0.803	0.761	0.507	+2.59	-0.633	-0.573

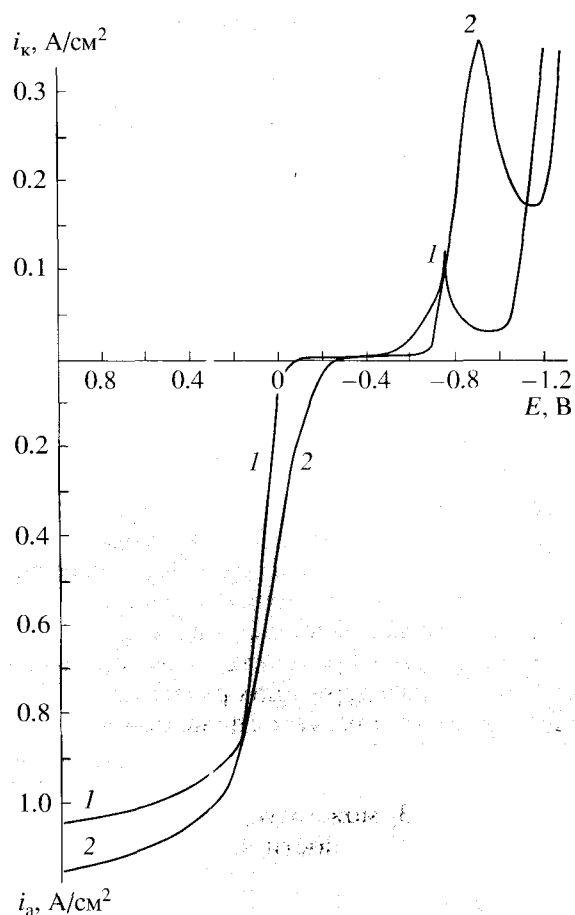


Рис. 3. Потенциостатические кривые на цинковом электроде в 2.5 М растворах CrO_3 с добавками HF 0.2 моль/л (1) и 1 моль/л (2).

дует рассматривать потенциалы, измеренные в хромовокислых растворах с высокими исходными концентрациями HF (№ 4, 5 табл. 2). Эти потенциалы на 60 мВ отрицательнее равновесных потенциалов оксидно-цинкового электрода, рассчитанных соответственно экспериментальным значениям pH. После длительного пребывания в этих растворах металл остается активным. При этом устанавливается потенциал коррозии с водородной деполяризацией, что естественно, если металл активно растворяется лишь в узких межкристаллитных щелях, куда через прикрывающую их микропористую пленку крупные анионы-окислители (как и к поверхности зерна), если и проникают, то с большим затруднением.

Для выяснения активирующего влияния добавок HF на растворение цинка проведен расчет равновесных концентраций ионов после длительного пребывания цинка в растворах CrO_3 . В основу расчетов ионных равновесий положены уравнения материального баланса.

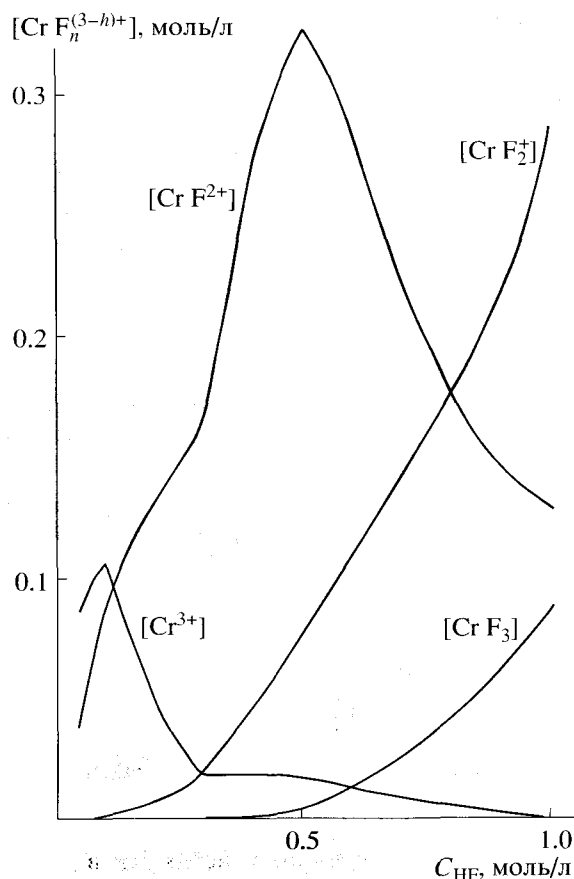


Рис. 4. Равновесные концентрации ионов хрома(III) в зависимости от исходной концентрации HF после длительного пребывания цинка в 2.5 М растворах CrO_3 .

Материальный баланс по ионам Cr(III) можно представить следующим уравнением:

$$C_{\text{Cr}}^{3+} = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{CrF}^{2+}] + [\text{CrF}_3]. \quad (5)$$

Материальный баланс по ионам Zn(II) :

$$C_{\text{Zn}}^{2+} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnF}^+]. \quad (6)$$

Материальный баланс по фторосодержащим соединениям:

$$C_{\text{HF}} = [\text{HF}] + [\text{F}^-] + 2[\text{HF}_2^-] + [\text{CrF}^{2+}] + 2[\text{CrF}_2^+] + 3[\text{CrF}_3] + [\text{ZnF}^+]. \quad (7)$$

Для составления материальных балансов использованы экспериментальные данные по исходным концентрациям HF , концентрациям Zn^{2+} , Cr(III) и pH после растворения, а также справочные данные по константам ионизации HF , HF_2^- и устойчивости фторидных комплексов [13]. Решение системы уравнений (5)–(7) относительно концентрации F^- позволяет рассчитать равновесные концентрации всех ионов по методике, которая

Таблица 3. Рассчитанные значения равновесных концентраций ионов после длительного пребывания цинка в растворах CrO_3 с добавками HF , моль/л

№ п/п	Исходная концентрация, HF	pF	$[\text{HF}]$	$[\text{HF}_2^-]$	$[\text{Zn}^{2+}]$	$[\text{ZnF}^+]$	Степень закомплексованности Cr(III) , %
1	0.05	5.52	7.21×10^{-3}	1.5×10^{-7}	0.197	1.08×10^{-5}	32.44
2	0.1	5.29	1.04×10^{-2}	3.68×10^{-7}	0.293	2.71×10^{-5}	45.24
3	0.3	4.26	9.39×10^{-2}	3.36×10^{-5}	0.305	3.1×10^{-4}	91.3
		8.00					
4	0.5	3.97	2.86×10^{-3}	1.98×10^{-6}	0.67	1.3×10^{-3}	95.48
		1.00					
5	1	3.00	4.14×10^{-3}	2.86×10^{-5}	0.789	1.43×10^{-2}	99.82

ранее использована для расчета ионных равновесий при растворении алюминия в тех же электролитах [15]. Результаты расчета равновесных концентраций хромсодержащих ионов показаны на рис. 4, а остальных ионов – в табл. 3.

Как и следовало ожидать, повышение концентрации HF способствует сдвигу ионных равновесий в сторону образования би- и трифторидных комплексов Cr(III) (рис. 4), а также возрастанию концентрации ZnF^+ (табл. 3). По представленным результатам расчета можно сделать некоторые заключения относительно участия HF в процессах комплексообразования и роли F^- (pF) в депассивации поверхности цинка. Растворение цинка при небольших концентрациях HF сопровождается постепенным снижением концентрации F^- (возрастанием pF) (№ 1–3 табл. 2 и 3), а это даже при относительно высокой кислотности растворов CrO_3 приводит к полной пассивации поверхности цинка оксидно-хроматной пленкой. При более высоких концентрациях HF 0.5 и 1 моль/л $[\text{F}^-]$ изменяется незначительно или даже возрастает (№ 5 табл. 2). Это объясняется тем, что по мере возрастания pH в ходе растворения цинка растет степень диссоциации остатков HF и возрастает активность ионов F^- , препятствующих наступлению пассивного состояния. Кроме того, молекулы H_2O связываются в аквафторидные комплексы Cr(III) и цинка. По предварительному расчету в 2.5 М растворе CrO_3 с добавкой 1 моль/л HF после длительного пребывания цинка связывается до 3 моль/л H_2O . Соответственно снижается активность молекул H_2O и уменьшается их роль в адсорбционных процессах, что препятствует пассивации поверхности оксидом цинка.

Комплексообразование предотвращает возникновение на цинке солевых пленок. Растворимость фторидов в воде и без того очень низка, (~0.015 моль/л) [16], а при накоплении ионов цинка должна еще значительно снизиться. Снижение активности F^- , связываемого во фторидные ком-

плексы Cr(III) и цинка, затрудняет дальнейшее образование малорастворимого фторида цинка. В наших опытах в растворах CrO_3 с добавками H_2SO_4 при $\text{pH} > 2$ на поверхности металла образовывалась коричневая пленка основного хромата Cr(III) [7]. Однако при длительном пребывании цинка во фторидсодержащих растворах основной хромат Cr(III) не образуется даже при концентрации HF 1 моль/л (№5 табл. 2). Объяснить такую специфику влияния добавок HF , в соответствии с данными табл. 3, можно только высокой степенью закомплексованности Cr(III) , которая препятствует гидролизу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щербаков А.М. // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 1. С. 56.
2. Судавичюс А.А., Шармайтис Р.Р., Казанский А.П. Рентгеноэлектронные исследования хромсодержащих пленок на цинке // Деп. в Лит. НИНТИ. 1983. № 1064 Ли Д 83. Вильнюс. 29 с.
3. Powers R.A., Hackerman N. // I. Electrochem. Soc. 1953. V. 100. № 7. Р. 314.
4. Ларькин Б.М., Розенфельд И.Л. // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 2. С. 170.
5. Попова С.С. Анодное растворение и пассивация металлов в кислых окислительных средах. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1984. 152 с.
6. Щербаков А.М., Кравчук Л.А. // Журн. прикл. химии. 1983. № 3. С. 492.
7. Щербаков А.М. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 1. С. 60.
8. Попова С.С., Савельева Е.А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по электрохимии. 1982. Т. 3. М., 1982. С. 121.
9. Демидов А.М., Агроскин А.Р., Морачевский А.Г., Шагарова И.Л. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 2. С. 274.
10. Щербаков А.М., Кузьмин С.В. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. В. 1. С. 42.

11. Щербаков А.М. // Гальванотехника и обраб. поверхности. 1996. Т. 4. № 3. С. 30.
12. Lohmann F. // Kolloid Z. und Z. Polymere. 1972. В. 250. № 7. S. 748.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1974. 480 с.
14. Dobos D. Electrochemical Data. Budapest: Akademiai Kiado, 1978. P. 239.
15. Щербаков А.М. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 1. С. 17.
16. Свойства неорганических соединений: Справочник / под ред. Рабиновича В.А. Л.: Химия, 1983. С. 219.